

188. Y. Tahara: Ueber das *o*-Oxyacetophenon.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Königl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Von den drei theoretisch möglichen Monooxyacetophenonen ist bis jetzt bloß der Parakörper bekannt. Denselben hat Klingel¹⁾ aus *p*-Amidoacetophenon durch Diazotiren und darauffolgendes Kochen des entstandenen Diazokörpers mit Wasser dargestellt und beschreibt ihn als Nadeln, die bei 107° schmelzen. Ich habe nun vom *o*-Methoxybenzoylessigester ausgehend das *o*-Oxyacetophenon erhalten.

Der *o*-Methoxybenzoylessigester wurde nach Claisen's Methode²⁾ durch Behandeln eines Gemisches aus Methyläthylsalicylat und Essigester mit Natrium bereitet, und derselbe durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das *o*-Methoxyacetophenon verwandelt, das schliesslich mit Salzsäure entmethylirt wurde.

o-Methoxybenzoylessigester.

50 g Methyläthylsalicylat (1 Mol.) und 24.5 g (1 Mol.) Essigester wurden in einen Kolben zusammengebracht und 6.4 g (1 Mol.) Natrium in Drahtform eingetragen. Die Anfangs träge Wasserstoffentwicklung wurde durch einen Zusatz von wenig absolutem Alkohol (etwa 2 g) bedeutend lebhafter. Nach etwa 18stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war das Natrium verschwunden. Die erkaltete bräunliche dickliche Masse wurde darauf mit Wasser versetzt, wobei der gebildete Methoxybenzoylessigester zum grossen Theil in Lösung blieb, während unverändertes Methyläthylsalicylat und Essigester nebst einer geringen Menge des Methoxybenzoylessigesters in Form eines braunen Oels zu Boden fiel. Um aus letzterem noch den Methoxybenzoylessigester zu gewinnen, schüttelte ich seine ätherische Lösung mit sehr verdünnter Natronlauge so lange wiederholt aus, bis fast nichts mehr in die Natronlauge überging. Die sämtlichen alkalischen Flüssigkeiten säuerte ich mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei der Methoxybenzoylessigester sich wieder ölig abschied. Dieser noch hauptsächlich mit nebenbei gebildetem Acetessigester verunreinigte Methoxybenzoylessigester konnte durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck nicht gereinigt werden, denn er zersetzte sich dabei zum grössten Theil. Zur Entfernung von beigemengtem Acetessigester wurde das Oel zuerst für sich, dann in ätherischer Lösung mit Natriumbisulfit ausgeschüttelt. Aus der so gereinigten und durch Behandeln mit Wasser, dem einige Tropfen Natronlauge zugesetzt

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 691.

²⁾ Diese Berichte XX, 653.

waren, entfärbten ätherischen Lösung wurde dann schliesslich der Methoxybenzoylessigester durch verdünnte Natronlauge ausgezogen und durch Ansäuern wieder abgeschieden. Der so gewonnene Methoxybenzoylessigester wurde dann im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure völlig getrocknet. Derselbe betrug 23 g. Die Ausbeute beträgt also 46 pCt. von der in Arbeit genommenen Menge des Methyläthylsalicylates.

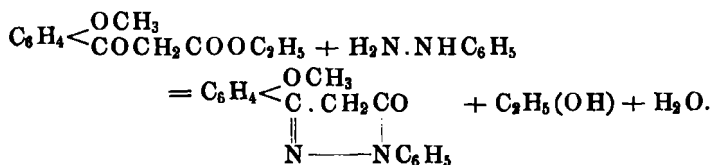
Der *o*-Methoxybenzoylessigester bildet ein farbloses Oel von eigenthümlich aromatischem Geruche, welches sich auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt überdestilliren lässt. Derselbe ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Alkalien, seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid weinroth gefärbt.

Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	(2)	Gefunden
	(1)	
C	64.86	64.65 pCt.
H	6.31	6.45 »

Der *o*-Methoxybenzoylessigester verbindet sich mit Phenylhydrazin sehr leicht zu *o*-Methoxyphenyl-phenylpyrazolon.

o-Methoxyphenyl-phenylpyrazolon.

Bringt man eine essigsäure Lösung von Methoxybenzoylessigester mit einer ebenfalls essigsäuren Phenylhydrazinlösung zusammen, so wird die Flüssigkeit nach kurzer Zeit von schönen farblosen Prismen von *o*-Methoxyphenyl-phenylpyrazolon durchsetzt.



Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 114°. Es ist kaum löslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht in heissem Alkohol. Alkalien nehmen es auch leicht auf. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rothbraun. Von Salzsäure wird es wenig aufgenommen.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C	72.18
H	5.26
N	10.53
	72.12 pCt.
	5.96 »
	10.44 »

o-Methoxybenzoylessigsäure.

Methoxybenzoylessigester wurde in verdünnter Natronlauge aufgelöst. Nach dreitägigem Stehen wurde die Lösung vorsichtig mit

verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Oel nahm ich in Aether auf und schüttelte die ätherische Lösung mit Natriumcarbonatlösung aus, in welche die Methoxybenzoylessigsäure überging, während der etwa unverändert gebliebene Ester im Aether zurückblieb. Beim Ansäuern der Carbonatlösung schied sich die Säure wieder in Form eines Oels ab, welches beim Stehen krystallinisch erstarrte. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt sie farblose tafelförmige Krystalle dar, welche bei 68° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Sie ist schwer löslich in Wasser. Aether und Alkohol nehmen sie in allen Verhältnissen auf. Sie wird durch Eisenchlorid schön weinroth gefärbt. Die wässrige Lösung ihres Ammonsalzes wird durch Bleiacetat sogleich, durch Silbernitrat nach einigem Stehen gefällt. Ihr Silbersalz bildet schöne Prismen. Mit Phenylhydrazin bildet sie auch eine schön krystallisirende Verbindung.

Ber. für $C_8H_8 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{COCH}_2\text{COOH} \end{matrix}$	(2)	Gefunden
	(1)	
C	61.86	61.81 pCt.
H	5.15	5.54 »

o-Methoxyacetophenon.

Dasselbe bildet sich bei der Verseifung des *o*-Methoxybenzoylessigesters durch verdünnte Schwefelsäure. Zu diesem Zweck habe ich den Ester mit verdünnter Schwefelsäure während 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Oel in Aether aufgenommen. Um den unverändert gebliebenen Ester zu beseitigen, schüttelte ich die ätherische Lösung mehrere Male mit Natronlauge aus. Hierauf wurde der Aether abdestillirt und es blieb als Rückstand ein bräunlich gefärbtes Oel zurück, welches durch Destillation weiter gereinigt wurde.

Das *o*-Methoxyacetophenon stellt ein schwach aromatisch riechendes Oel dar, welches bei 240° (712 mm Barometerstand) unzersetzt überdestillirt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Es wird durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt und von Alkalien nicht mehr gelöst. Vermischt man es in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin, so scheidet sich eine Phenylhydrazinverbindung in schönen farblosen bei 86° schmelzenden Blättchen aus, die sich jedoch beim Trocknen im Exsiccator unter Bräunung und Gasentwicklung vollständig zersetzt.

Ber. für $C_8H_8 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{matrix}$	(2)	Gefunden
	(1)	
C	72.00	72.33 pCt.
H	6.67	7.01 »

o-Oxyacetophenon.

Methoxyacetophenon wurde mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei 130° während 6 Stunden digerirt. Neben Chlormethyl erhielt ich ein braun gefärbtes Oel, welches durch Natronlauge seiner ätherischen Lösung entzogen wurde. Durch Ansäuern, Ausäthern und Abdampfen des Aethers erhielt ich das *o*-Oxyacetophenon in Form eines brännlich gefärbten Oels, welches durch Destillation gereinigt wurde.

Das so dargestellte *o*-Oxyacetophenon bildet ein farbloses Oel von einem stark an Phenol erinnernden Geruch. Es destillirt bei 213° (717 mm Barometerstand) unzersetzt über. Schwer löslich in Wasser. Aether, Alkohol und Eisessig nehmen es in allen Verhältnissen auf. Durch Eisenchlorid wird es prachtvoll violetroth gefärbt.

Uebergiesst man es mit concentrirter Natronlauge, so erstarrt es zu einer weissen Krystallmasse von Oxyacetophenonnatrium, welches aus Alkohol in schönen farblosen Blättchen krystallisirt erhalten werden kann.

Ber. für $C_6H_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{COCH}_3 \end{cases}$	(2)	Gefunden
	(1)	
C	70.59	70.24 pCt.
H	5.88	5.96 »

Oxyacetophenon und Phenylhydrazin vereinigen sich in ihren essigsäuren Lösungen zu

o-Oxyacetophenonphenylhydrazon.

Beim Erwärmen der beiden essigsäuren Lösungen tritt starke Trübung ein und beim Erkalten krystallisirt das *o*-Oxyacetophenonphenylhydrazon in feinen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 107° schmelzen. Die Substanz ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, heissem Alkohol und Eisessig. Auch von Alkalien wird sie leicht aufgenommen.

Ber. für $C_6H_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{C} = \text{N.NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Gefunden
N	12.39
	12.25 pCt.

Acetyloxyacetophenon.

Dasselbe wurde durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Oxyacetophenonnatrium dargestellt. In das in Aether suspendirte Oxyacetophenonnatrium trug ich die berechnete Menge Acetylchlorid ein. Der Aether wurde nach Trennung vom Chlornatrium abgedampft. Dabei hinterblieb das Acetyloxyacetophenon als ein Oel, welches bald

krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisation aus Alkohol wurde es gereinigt. Das Acetyloxyacetophenon bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 89°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig. Es wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Ber. für C_8H_8	$\begin{matrix} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C} \\ \text{O} \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix}$	Gefunden
C	67.41	67.09 pCt.
H	5.61	5.74 »

189. A. Hantzsch: Bemerkung über den sogenannten Carbacetessigäther.

(Eingegangen am 7. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In seinem »Beitrag zum Studium des Acetessigäthers«¹⁾ hat Hr. P. Genvresse — abgesehen davon, dass er das Chlorirungsproduct dieses Esters, welches ich als α -Derivat erkannt habe²⁾, als γ -Derivat auffasst — auch die Einwirkung von Salzsäure auf Acetessigäther, bezw. den sogen. »Carbacetessigäther« Duisberg's eingehend untersucht, und von der empirischen Formel $C_8H_{10}O_3$ desselben ausgehend, eine Constitutionsformel aufgestellt und eine ganze Reihe von Derivaten auf sie bezogen.

Wie ich bereits in der Untersuchung über die Condensation des Acetessigäthers durch Schwefelsäure³⁾ vermuthungsweise ausgesprochen habe, wirkt Salzsäure auf diesen Ester in ganz derselben Weise; wie darauf hin Frau N. Polonowska in diesen Berichten⁴⁾ veröffentlicht hat, ist der sogen. Carbacetessigäther ($C_8H_{10}O_3$) in Wirklichkeit nichts anderes, als unreiner Isodehydracetsäureäther ($C_{10}H_{12}O_4$).

Zürich, im April 1892.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [6], 24, 46—126 und diese Berichte XXV, Ref. 204.

²⁾ Hantzsch und Schiffer, diese Berichte XXV, 730.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 36.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 2402.